

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-337419

(43)Date of publication of application : 28.11.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/039  
C08F220/18  
C08F220/28  
H01L 21/027

(21)Application number : 2003-066164

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 12.03.2003

(72)Inventor : NISHIMURA YUKIO  
ISHII HIROYUKI  
YAMAMOTO MASASHI  
NISHIMURA ISAO

(30)Priority

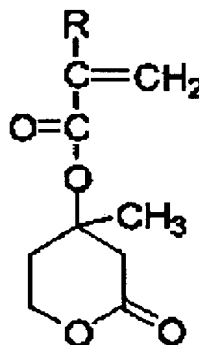
Priority number : 2002071696 Priority date : 15.03.2002 Priority country : JP

## (54) RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

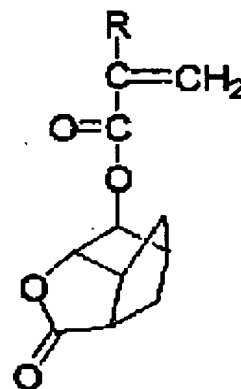
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation-sensitive resin composition having high transparency to a radiation and suitable for use as a chemically amplified resist excellent in basic properties as a resist, such as sensitivity, resolution, dry etching resistance and pattern shape.

SOLUTION: The radiation-sensitive resin composition comprises (A) a resin which becomes alkali-soluble by the action of an acid and contains a repeating unit derived from (meth)acrylic esters typified by 1-(2-norbornyl)-1-methylethyl (meth)acrylate and 2-ethyl-2-adamantyl (meth)acrylate and a repeating unit derived from (meth)acrylic esters having a lactone skeleton typified by a compound represented by formula (i) or (ii) (where R is H or methyl) and (B) a radiation-sensitive acid generator.



(i)



(ii)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-337419

(P2003-337419A)

(43) 公開日 平成15年11月28日 (2003. 11. 28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

G 0 3 F 7/039

6 0 1

G 0 3 F 7/039

6 0 1

2 H 0 2 5

C 0 8 F 220/18

C 0 8 F 220/18

4 J 1 0 0

220/28

220/28

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2003-66164(P2003-66164)

(22) 出願日 平成15年3月12日 (2003. 3. 12)

(31) 優先権主張番号 特願2002-71696(P2002-71696)

(32) 優先日 平成14年3月15日 (2002. 3. 15)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004178

J S R 株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(72) 発明者 西村 幸生

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 石井 寛之

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100100985

弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

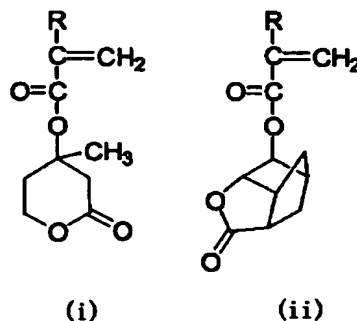
(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 放射線に対する透明性が高く、感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本性能に優れた化学増幅型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 感放射線性樹脂組成物は、(A) (メタ) アクリル酸 1- (2-ノルボルニル) -1-メチルエチル、(メタ) アクリル酸 2-エチル-2-アダマンチル等で代表される (メタ) アクリル酸エステル類に由来する繰り返し単位と、下記式 (i) または式 (ii) で表される化合物等で代表されるラクトン骨格を有する (メタ) アクリル酸エステル類に由来する繰り返し単位とを含有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる樹脂、並びに (B) 感放射線性酸発生剤を含有する。

【化1】



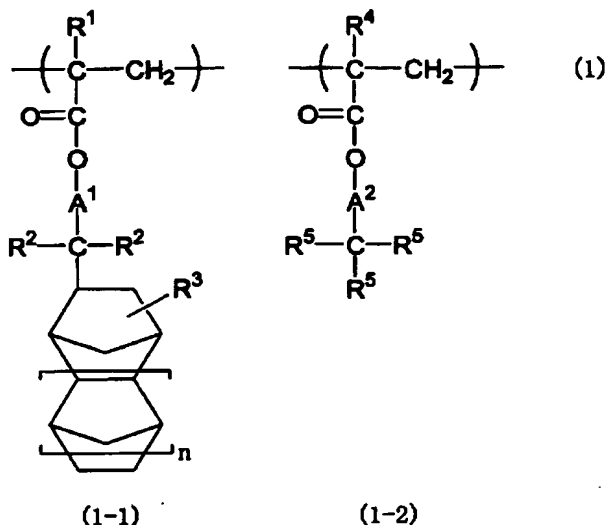
(但し、Rは水素原子またはメチル基を示す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)に示す繰り返し単位(1-1)および繰り返し単位(1-2)(但し、繰り返し単位(1-1)に相当する単位を除く。)の群から選ばれる繰り返し単位の少なくとも1種と、下記一般式(2)に示す繰り返し単位(2-1)、繰り返し単位(2-2)および繰り返し単位(2-3)の群から選\*

\*ばれるラクトン骨格を有する繰り返し単位の少なくとも1種とを含有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、並びに (B) 感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

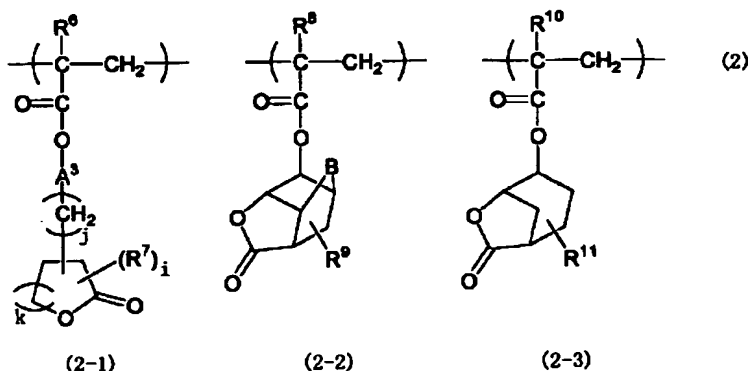
## 【化1】



【一般式(1)において、 $\text{R}^1$  は水素原子あるいはメチル基を示し、 $\text{A}^1$  は単結合または $-\text{X}^1-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (但し、 $\text{X}^1$  はメチレン基、炭素数10以下の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基または炭素数10以下の非有橋型もしくは有橋型の2価の脂環式炭化水素基を示す。)を示し、各 $\text{R}^2$  は相互に独立に炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、 $\text{R}^3$  は水素原子、炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状の酸素含有有機基を示し、 $n$ は0または1であり、 $\text{R}^4$  は水素原子あるいはメチル基を示し、 $\text{A}^2$  は単結合または $-\text{X}^2-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (但し、 $\text{X}^2$  はメチレン基、炭素数10以下の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基または炭素数10以下の※

※非有橋型もしくは有橋型の2価の脂環式炭化水素基を示す。)を示し、各 $\text{R}^5$  は相互に独立に炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4~20の非有橋型もしくは有橋型の1価の脂環式炭化水素基を示し、かつ少なくとも1つの $\text{R}^5$  が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基であるか、あるいは何れか2つの $\text{R}^5$  が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4~20の非有橋型もしくは有橋型の2価の脂環式炭化水素基を形成し、残りの $\text{R}^5$  が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。]

## 【化2】



【一般式(2)において、 $\text{R}^6$  は水素原子あるいはメチル基を示し、 $\text{A}^3$  は単結合または $-\text{X}^3-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (但

し、 $\text{X}^3$  はメチレン基、炭素数10以下の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基または炭素数10以下の非有橋

3

型もしくは有橋型の2価の脂環式炭化水素基を示す。)を示し、 $R^7$ は炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状の酸素含有有機基を示し、複数存在する $R^7$ は相互に同一でも異なってもよく、 $i$ は0~4の整数であり、 $j$ は0または1であり、 $k$ は1~3の整数であり、 $R^8$ は水素原子あるいはメチル基を示し、 $B$ はメチレン基、酸素原子または硫黄原子を示し、 $R^9$ は水素原子、炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状の酸素含有有機基を示し、 $R^{10}$ は水素原子あるいはメチル基をし、 $R^{11}$ は水素原子、炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状の酸素含有有機基を示す。]

【請求項2】 (A1) 請求項1に記載の繰り返し単位(1-1)と、請求項1に記載の繰り返し単位(2-1)、繰り返し単位(2-2)および繰り返し単位(2-3)の群から選ばれるラクトン骨格を有する繰り返し単位の少なくとも1種とを含有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、(A2) 請求項1に記載の繰り返し単位(1-2) (但し、繰り返し単位(1-1)に相当する単位を除く。)と、請求項1に記載の繰り返し単位(2- \*

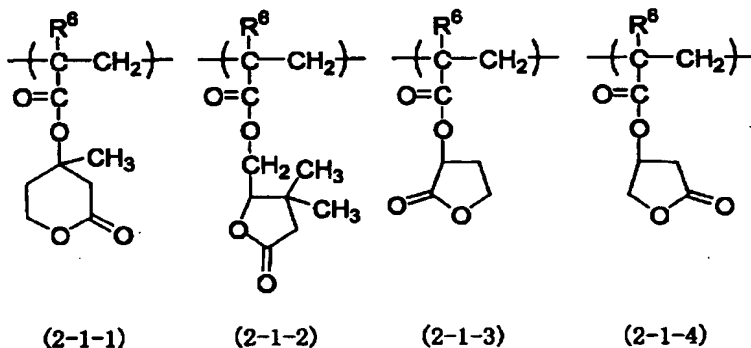
4

\*1)、繰り返し単位(2-2)および繰り返し単位(2-3)の群から選ばれるラクトン骨格を有する繰り返し単位の少なくとも1種とを含有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】 繰り返し単位(1-2)中の $-C(R^1)$ 、構造が2-メチル-2-トリシクロデカニル基、2-エチル-2-トリシクロデカニル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基または1-エチルシクロヘキシル基であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の感放射線性樹脂組成物。

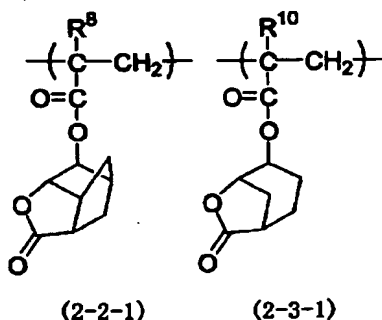
【請求項4】 繰り返し単位(2-1)が下記式(2-1-1)、式(2-1-2)、式(2-1-3)または式(2-1-4)で表される繰り返し単位からなり、繰り返し単位(2-2)が下記式(2-2-1)で表される繰り返し単位からなり、繰り返し単位(2-3)が下記式(2-3-1)で表される繰り返し単位からなることを特徴とする請求項1~3の何れかに記載の感放射線性樹脂組成物。

【化3】



【但し、 $R^8$ は一般式(2-1)における $R^8$ と同義である。]

【化4】

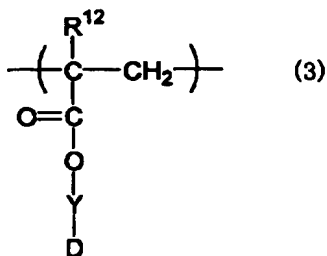


【但し、 $R^8$ は一般式(2-2)における $R^8$ と同義であり、 $R^{10}$ は一般式(2-3)における $R^{10}$ と同義である。]

【請求項5】 (A)成分の樹脂におけるラクトン骨格を有する繰り返し単位、あるいは(A1)成分の樹脂および/または(A2)成分の樹脂中におけるラクトン骨格を有する繰り返し単位が、請求項4に記載の式(2-1-1)で表される繰り返し単位からなることを特徴とする請求項4に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項6】 (A)成分の樹脂、あるいは(A1)成分の樹脂および/または(A2)成分の樹脂が、さらに下記一般式(3)で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項1~5の何れかに記載の感放射線性樹脂組成物。

【化5】



〔一般式(3)において、R<sup>12</sup>は水素原子あるいはメチル基を示し、Yはフッ素原子で置換されてもよい炭素数12以下のm価の炭化水素基を示し、Dは(m-1)価の極性基を示し、mは2または3である。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関わる。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.20μm以下のレベルでの微細加工が可能なリソグラフィ技術が必要とされている。従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブミクロンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。そこで、0.20μm以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザー(波長248nm)あるいはArFエキシマレーザー(波長193nm)が注目されている。このようなエキシマレーザーによる照射に適したレジストとして、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射(以下、

「露光」という。)により酸を発生する成分(以下、「感放射線性酸発生剤」という。)とによる化学増幅効果を利用したレジスト(以下、「化学増幅型レジスト」という。)が数多く提案されている。化学増幅型レジストとしては、例えば、特公平2-27660号公報には、カルボン酸のt-ブチルエステル基またはフェノールのt-ブチルカーボネート基を有する重合体と感放射線性酸発生剤とを含有するレジストが提案されている。このレジストは、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在するt-ブチルエステル基あるいはt-ブチルカーボネート基が解離して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有

するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

【0003】ところで、従来の化学増幅型レジストの多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂の場合、放射線として遠紫外線を使用すると、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、露光された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため露光量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンが上部が細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られないなどの問題があった。その上、現像後のレジストパターンが台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込みなどを行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、レジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッチングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる問題もあった。一方、レジストパターンの形状は、レジスト被膜の放射線透過率を高めることにより改善することができる。例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される(メタ)アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特開平4-226461号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型レジストが提案されている。しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが困難であり、放射線に対する透明性とドライエッチング耐性とを兼ね備えたものとは言えない。

【0004】また、化学増幅型レジストについて、放射線に対する透明性を損なわないで、ドライエッチング耐性を改善する方策の一つとして、レジスト中の樹脂成分に、芳香族環に代えて脂肪族環を導入する方法が知られており、例えば特開平7-234511号公報には、脂肪族環を有する(メタ)アクリレート系樹脂を使用した化学増幅型レジストが提案されている。しかしながら、このレジストでは、樹脂成分が有する酸解離性官能基として、従来の酸により比較的解離し易い基(例えば、テトラヒドロピラニル基等のアセタール系官能基)や酸により比較的解離し難い基(例えば、t-ブチルエステル基、t-ブチルカーボネート基等のt-ブチル系官能基)が用いられており、前者の酸解離性官能基を有する樹脂成分の場合、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状は良好であるが、組成物としての保存安定性に難点があり、また後者の酸解離性官能基を有する樹脂成分では、逆に保存安定性は良好であるが、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状が損なわれるという欠

点がある。さらに、このレジスト中の樹脂成分には脂肪族環が導入されているため、樹脂自体の疎水性が非常に高くなり、基板に対する接着性の面でも問題があった。このような状況の下、集積回路素子における微細化の進行に対応しうる技術開発の観点から、遠紫外線に代表される短波長の放射線に適応可能で、放射線に対する透明性が高く、かつ感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れた化学増幅型レジストが強く求められている。

【0005】

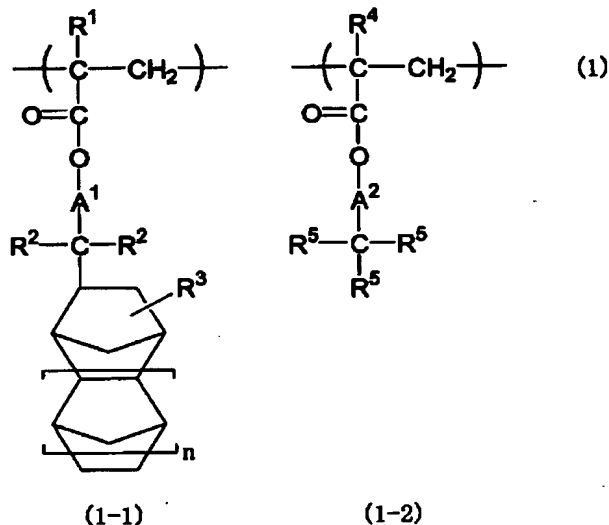
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、放射線に対する透明性が高く、感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本性能に優れた化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。\*

\*【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、第一に、(A)下記一般式(1)に示す繰返し単位(1-1)および繰返し単位(1-2)(但し、繰返し単位(1-1)に相当する単位を除く。)の群から選ばれる繰返し単位の少なくとも1種と、下記一般式(2)に示す繰返し単位(2-1)、繰返し単位(2-2)および繰返し単位(2-3)の群から選ばれるラクトン骨格を有する繰返し単位の少なくとも1種とを含有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

【0007】

【化6】

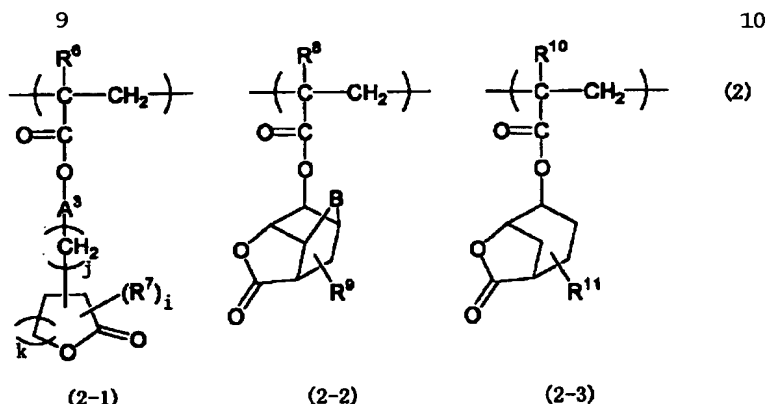


【0008】〔一般式(1)において、 $\text{R}^1$  は水素原子あるいはメチル基を示し、 $\text{A}^1$  は単結合または $-\text{X}^1 - \text{COO}-$ (但し、 $\text{X}^1$  はメチレン基、炭素数10以下の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基または炭素数10以下の非有橋型もしくは有橋型の2価の脂環式炭化水素基を示す。)を示し、各 $\text{R}^2$  は相互に独立に炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、 $\text{R}^3$  は水素原子、炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状の酸素含有有機基を示し、 $n$ は0または1であり、

【0009】 $\text{R}^4$  は水素原子あるいはメチル基を示し、 $\text{A}^2$  は単結合または $-\text{X}^2 - \text{COO}-$ (但し、 $\text{X}^2$  はメチレン基、炭素数10以下の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基または炭素数10以下の非有橋型もしくは有橋型の2価の脂環式炭化水素基を示す。)を示し、各 $\text{R}^5$  は相互に独立に炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4~20の非有橋型もしくは有橋型の1価の脂環式炭化水素基を示し、かつ少なくとも1つの $\text{R}^5$  が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基であるか、あるいは何れか2つの $\text{R}^5$  が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4~20の非有橋型もしくは有橋型の2価の脂環式炭化水素基を形成し、残りの $\text{R}^5$  が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。〕

【0010】

【化7】



【0011】〔一般式(2)において、 $R^6$  は水素原子あるいはメチル基を示し、 $A^3$  は単結合または $-X^3-COO-$  (但し、 $X^3$  はメチレン基、炭素数10以下の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基または炭素数10以下の非有橋型もしくは有橋型の2価の脂環式炭化水素基を示す。)を示し、 $R^7$  は炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状の酸素含有有機基を示し、複数存在する $R^7$  は相互に同一でも異なってもよく、 $i$  は0~4の整数であり、 $j$  は0または1であり、 $k$  は1~3の整数であり、

【0012】 $R^8$  は水素原子あるいはメチル基を示し、 $B$  はメチレン基、酸素原子または硫黄原子を示し、 $R^9$  は水素原子、炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状の酸素含有有機基を示し、

【0013】 $R^{10}$  は水素原子あるいはメチル基を示し、 $R^{11}$  は水素原子、炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状の酸素含有有機基を示す。】

【0014】本発明によると、前記課題は、第二に、  
(A1) 前記繰り返し単位(1-1)と、前記繰り返し単位(2-1)、繰り返し単位(2-2)および繰り返し単位(2-3)の群から選ばれるラクトン骨格を有する繰り返し単位の少なくとも1種とを含有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、(A2) 前記繰り返し単位(1-2) (但し、繰り返し単位(1-1)に相当する単位を除く。)と、前記繰り返し単位(2-1)、繰り返し単位(2-2)および繰り返し単位(2-3)の群から選ばれるラクトン骨格を有する繰り返し単位の少なくとも1種とを含有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、並びに  
(B) 感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

【0015】以下、本発明について詳細に説明する。

#### (A) 成分

本発明における(A)成分は、繰り返し単位(1-1)および繰り返し単位(1-2) (但し、繰り返し単位

(1-1)に相当する単位を除く。)の群から選ばれる繰り返し単位の少なくとも1種と、繰り返し単位(2-1)、繰り返し単位(2-2)および繰り返し単位(2-3)の群から選ばれるラクトン骨格を有する繰り返し単位の少なくとも1種とを含有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂(以下、「樹脂(A)」という。)からなる。以下では、繰り返し単位(1-2) (但し、繰り返し単位(1-1)に相当する単位を除く。)を単に「繰り返し単位(1-2)」という。

【0016】また、本発明における(A1)成分は、繰り返し単位(1-1)と、繰り返し単位(2-1)、繰り返し単位(2-2)および繰り返し単位(2-3)の群から選ばれるラクトン骨格を有する繰り返し単位の少なくとも1種とを含有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂(以下、「樹脂(A1)」という。)からなる。

【0017】また、本発明における(A2)成分は、繰り返し単位(1-2)と、繰り返し単位(2-1)、繰り返し単位(2-2)および繰り返し単位(2-3)の群から選ばれるラクトン骨格を有する繰り返し単位の少なくとも1種とを含有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂(以下、「樹脂(A2)」という。)からなる。

【0018】本発明でいう「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、樹脂(A)を含有する感放射線性樹脂組成物あるいは樹脂(A1)と樹脂(A2)との混合物を含有する感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに、樹脂(A)あるいは前記混合物のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

【0019】繰り返し単位(1-1)中の $A^1$ の $-X^1-COO-$ において、 $X^1$ の炭素数10以下の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基等を挙げることができる。



【0020】また、 $X^1$  の炭素数10以下の非有橋型もしくは有橋型の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類に由来する基；ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン等の多環型脂環式炭化水素に由来する基；これらの基を、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 $t$ -ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等を挙げることができる。

【0021】繰り返し単位(1-1)において、 $R^2$  および  $R^3$  の炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基等を挙げることができる。

【0022】また、 $R^3$  の炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状の酸素含有有機基としては、例えば、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルコキシ基等を挙げることができる。

【0023】前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $i$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 $t$ -ブトキシ基、 $n$ -ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、 $n$ -ヘキシルオキシ基等を挙げることができる。

【0024】前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 $n$ -プロポキシカルボニル基、 $i$ -プロポキシカルボニル基、 $n$ -ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、 $t$ -ブトキシカルボニル基、 $n$ -ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、 $n$ -ヘキシルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0025】前記ヒドロキシアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシ- $n$ -プロピル基、4-ヒドロキシ- $n$ -ブチル基、5-ヒドロキシ- $n$ -ペンチル基、6-ヒドロキシ- $n$ -ヘキシル基等を挙げることができる。

【0026】前記アルコキシアルコキシ基としては、例えば、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-エトキシエトキシ基、3-メトキシ- $n$ -プロポキシ基、4-メトキシ- $n$ -ブトキシ基、5-メトキシ- $n$ -ペンチルオキシ基等を挙げることができる。

【0027】繰り返し単位(1-1)において、 $R^1$  としては水素原子およびメチル基がともに好ましく、 $A^1$  としては単結合、 $X^1$  がノルボルナンまたはアダマンタンに由来する基である- $X^1$ -COO-等が好ましく、 $R^2$  としてはメチル基、エチル基等が好ましく、 $R^3$  としては水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が好ましく、 $n$ としては0および1がともに好ましい。樹脂(A)および樹脂(A1)において、繰り返し単位(1-1)は、単独でまたは2種以上が存在することができる。

【0028】繰り返し単位(1-2)中の $A^2$  の- $X^2$ -COO-において、 $X^2$  の炭素数10以下の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基および炭素数10以下の非有橋型もしくは有橋型の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、前記繰り返し単位(1-1)中の $X^1$  について例示したそれぞれ対応する基を挙げることができる。

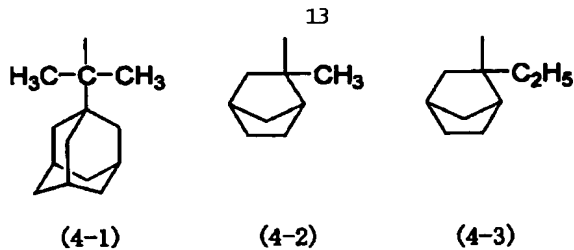
【0029】繰り返し単位(1-2)において、 $R^5$  の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 $t$ -ブチル基等を挙げることができる。

【0030】また、 $R^5$  の炭素数4~20の非有橋型もしくは有橋型の1価の脂環式炭化水素基および何れか2つの $R^5$  が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に形成した炭素数4~20の非有橋型もしくは有橋型の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類に由来する基；ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン等の多環型脂環式炭化水素に由来する基；これらの基を、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 $t$ -ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等を挙げることができる。

【0031】繰り返し単位(1-2)における-C( $R^5$ )<sub>2</sub>で表される基の具体例としては、 $t$ -ブトキシカルボニル基や、下記式(4-1)~式(4-13)で表される基等を挙げることができる。

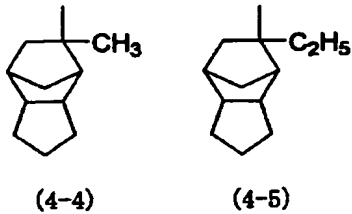
【0032】

【化8】



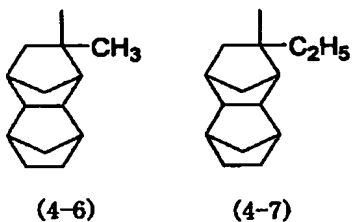
【0033】

【化9】



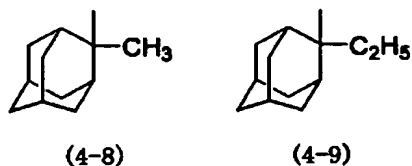
【0034】

【化10】



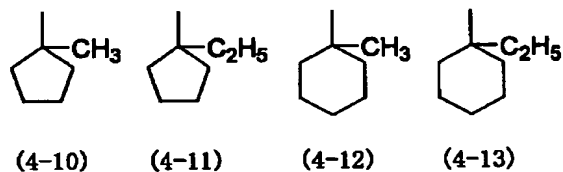
【0035】

【化11】



【0036】

【化12】

【0037】繰返し単位(1-2)において、R<sup>4</sup>と

14

しては、水素原子およびメチル基がともに好ましく、A<sup>2</sup>としては単結合、X<sup>2</sup>がノルボルナンまたはアダマンタンに由来する基である-X<sup>2</sup>-COO-等が好ましく、-C(R<sup>5</sup>)<sub>3</sub>で表される基としては2-メチル-2-トリシクロデカニル基(式(4-4)参照)、2-エチル-2-トリシクロデカニル基(式(4-5)参照)、2-メチル-2-アダマンチル基(式(4-8)参照)、2-エチル-2-アダマンチル基(式(4-9)参照)、1-メチルシクロペンチル基(式(4-10)参照)、1-エチルシクロペンチル基(式(4-11)参照)、1-メチルシクロヘキシル基(式(4-12)参照)、1-エチルシクロヘキシル基(式(4-13)参照)等が好ましい。樹脂(A)および樹脂(A2)において、繰返し単位(1-2)は、単独または2種以上が存在することができる。

10

20

【0038】繰返し単位(2-1)中のA<sup>3</sup>の-X<sup>3</sup>-COO-において、X<sup>3</sup>の炭素数10以下の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基および炭素数10以下の非有橋型もしくは有橋型の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、前記繰返し単位(1-1)中のX<sup>1</sup>について例示したそれぞれ対応する基を挙げることができる。

【0039】繰返し単位(2-1)において、R<sup>7</sup>の炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基および炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状の酸素含有有機基としては、前記繰返し単位(1-1)におけるR<sup>1</sup>について例示したそれぞれ対応する基を挙げることができる。

30

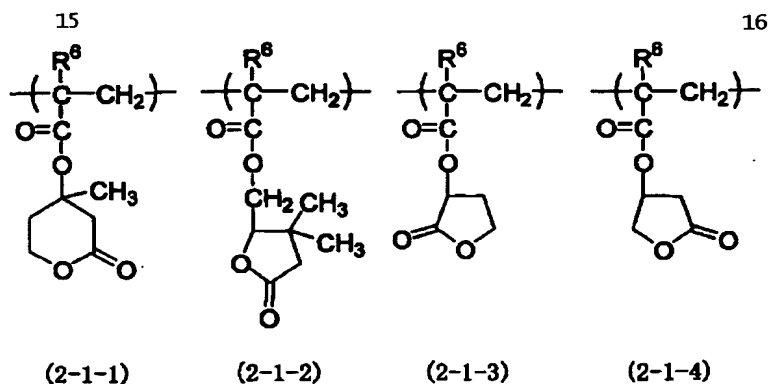
【0040】繰返し単位(2-1)において、R<sup>6</sup>としては水素原子およびメチル基がともに好ましく、A<sup>3</sup>としては単結合、X<sup>3</sup>がノルボルナンまたはアダマンタンに由来する基である-X<sup>3</sup>-COO-等が好ましく、R<sup>7</sup>としては水素原子、メチル基、エチル基等が好ましく、iとしては0または1が好ましく、jとしては0および1がともに好ましく、kとしては1または2が好ましい。

【0041】好ましい繰返し単位(2-1)の具体例としては、下記式(2-1-1)、式(2-1-2)、式(2-1-3)または式(2-1-4)で表される繰返し単位を挙げることができる。

40

【0042】

【化13】



〔但し、 $R^6$  は一般式 (2-1) における  $R^6$  と同義である。〕

【0043】樹脂 (A)、樹脂 (A1) および樹脂 (A2) において、繰返し単位 (2-1) は、単独または2種以上が存在することができる。樹脂 (A1) および樹脂 (A2) がともに繰返し単位 (2-1) を含有するとき、樹脂 (A1) における繰返し単位 (2-1) と樹脂 (A2) における繰返し単位 (2-1) とは相互に同一でも異なってもよい。

【0044】繰返し単位 (2-2) において、 $R^9$  の炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基および炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状の酸素含有有機基としては、前記繰返し単位 (1-1) における  $R^3$  について例示したそれぞれ対応する基を挙げることができる。

【0045】繰返し単位 (2-2) において、 $R^9$  としては水素原子およびメチル基がともに好ましく、Bとしてはメチレン基、酸素原子等が好ましく、 $R^9$  としては水素原子、メチル基、メトキシ基、メトキシカルボニル基等が好ましい。

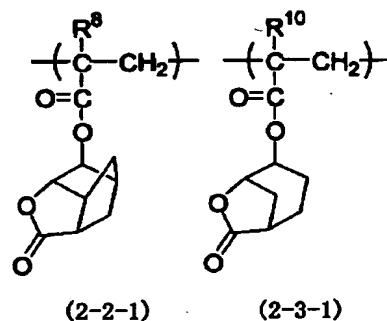
【0046】繰返し単位 (2-3) において、 $R^{11}$  の炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基および炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状の酸素含有有機基としては、前記繰返し単位 (1-1) における  $R^3$  について例示したそれぞれ対応する基を挙げることができる。

【0047】繰返し単位 (2-3) において、 $R^{10}$  としては水素原子およびメチル基がともに好ましく、 $R^{11}$  としては水素原子が好ましい。

【0048】好ましい繰返し単位 (2-2) の具体例としては、下記式 (2-2-1) で表される単位を挙げることができ、また好ましい繰返し単位 (2-3) の具体例としては、下記式 (2-3-1) で表される繰返し単位を挙げることができる。

【0049】

【化14】



〔但し、 $R^9$  は一般式 (2-2) における  $R^9$  と同義であり、 $R^{10}$  は一般式 (2-3) における  $R^{10}$  と同義である。〕

【0050】樹脂 (A)、樹脂 (A1) および樹脂 (A2) において、繰返し単位 (2-2) および繰返し単位 (2-3) はそれぞれ、単独または2種以上が存在することができる。樹脂 (A1) および樹脂 (A2) がともに繰返し単位 (2-2) を含有するとき、樹脂 (A1) における繰返し単位 (2-2) と樹脂 (A2) における繰返し単位 (2-2) とは相互に同一でも異なってもよく、また樹脂 (A1) および樹脂 (A2) がともに繰返し単位 (2-3) を含有するとき、樹脂 (A1) における繰返し単位 (2-3) と樹脂 (A2) における繰返し単位 (2-3) とは相互に同一でも異なってもよい。

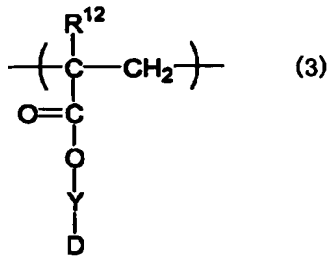
【0051】本発明において、樹脂 (A)、樹脂 (A1) および樹脂 (A2) におけるラクトン骨格を有する繰返し単位としては、前記式 (2-1-1)、式 (2-1-2)、式 (2-2-1) または式 (2-3-1) で表される繰返し単位が好ましく、特に式 (2-1-1) で表される繰返し単位が好ましい。

【0052】樹脂 (A)、樹脂 (A1) および樹脂 (A2) は、前記以外の繰返し単位 (以下、「他の繰返し単位」という。) を有することもできる。好ましい他の繰返し単位としては、例えば、下記一般式 (3) で表される繰返し単位 (以下、「繰返し単位 (3)」という。) を挙げることができる。

【0053】

【化15】

17



〔一般式(3)において、 $\text{R}^{12}$ は水素原子あるいはメチル基を示し、Yはフッ素原子で置換されてもよい炭素数 12 以下の m 価の炭化水素基を示し、Dは(m-1) 価の極性基を示し、mは2または3である。〕

〔0054〕一般式(3)において、Yの炭素数12以下のm価の炭化水素基としては、例えば、直鎖状もしくは分岐状のアルカン類に由来する基、非有橋型もしくは有橋型の脂環式炭化水素類に由来する基等を挙げることができる。

〔0055〕前記アルカン類としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、i-ブタン、n-ペンタン、i-ペンタン、ネオペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン、n-ウンデカン、n-ドデカン等を挙げることができる。

〔0056〕また、前記非有橋型もしくは有橋型の脂環式炭化水素類としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類；ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン等の多環型脂環式炭化水素類；これらのシクロアルカン類あるいは多環型脂環式炭化水素類を、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した化合物等を挙げることができる。

〔0057〕また、Yのフッ素原子で置換された炭素数12以下のm価の炭化水素基としては、アルカン類または非有橋型もしくは有橋型の脂環式炭化水素類に由来する基を1個以上のフッ素原子で置換した基を挙げることができ、中でもジ(トリフルオロメチル)メチレン構造を有する基が好ましい。

〔0058〕一般式(3)におけるYとしては、非有橋型もしくは有橋型の脂環式炭化水素類に由来する基が好ましく、さらに好ましくはシクロヘキサン、ノルボルナン、トリシクロデカン、アダマンタンや、これらをメチル基で置換した化合物等に由来する基である。

〔0059〕一般式(3)において、Dの(m-1) 価の極性基としては、例えば、ヒドロキシル基、オキシ基(即ち、=O)、シアノ基等を挙げることができる。一般式(3)におけるYがシクロアルカン類やそのフッ素

18

化物、あるいは多環型脂環式炭化水素類をアルキル基で置換した化合物やそのフッ素化合物に由来する基である場合、Dはこれらの基中の環構造に直接結合しても、また該アルキル基に結合してもよい。一般式(3)におけるDとしては、ヒドロキシル基およびシアノ基が好ましい。

〔0060〕一般式(3)における-Y-D構造としては、例えば、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ-n-プロピル基、2-ヒドロキシ-n-プロピル基、3-ヒドロキシ-n-プロピル基、1-ヒドロキシ-n-ブチル基、2-ヒドロキシ-n-ブチル基、3-ヒドロキシ-n-ブチル基、4-ヒドロキシ-n-ブチル基、3-ヒドロキシシクロペンチル基、4-ヒドロキシシクロヘキシル基、5-ヒドロキシ-2-ノルボルニル基、8-ヒドロキシ-3-トリシクロデカニル基、8-ヒドロキシ-3-テトラシクロドデカニル基、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル基、

〔0061〕3-オキシシクロペンチル基、4-オキシシクロヘキシル基、5-オキシ-2-ノルボルニル基、8-オキシ-3-トリシクロデカニル基、8-オキシ-3-テトラシクロドデカニル基、4-オキシ-1-アダマンチル基、シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノ-n-プロピル基、4-シアノ-n-ブチル基、3-シアノシクロペンチル基、4-シアノシクロヘキシル基、5-シアノ-2-ノルボルニル基、8-シアノ-3-トリシクロデカニル基、8-シアノ-3-テトラシクロドデカニル基、3-シアノ-1-アダマンチル基、

〔0062〕2-ヒドロキシ-2, 2-ジ(トリフルオロメチル)エチル基、3-ヒドロキシ-3, 3-ジ(トリフルオロメチル)-n-プロピル基、4-ヒドロキシ-4, 4-ジ(トリフルオロメチル)-n-ブチル基、5-〔2-ヒドロキシ-2, 2-ジ(トリフルオロメチル)エチル〕-2-ノルボルニル基、8-〔2-ヒドロキシ-2, 2-ジ(トリフルオロメチル)エチル〕-3-トリシクロデカニル基、8-〔2-ヒドロキシ-2, 2-ジ(トリフルオロメチル)エチル〕-3-テトラシクロドデカニル基、3-〔2-ヒドロキシ-2, 2-ジ(トリフルオロメチル)エチル〕-1-アダマンチル基等を挙げることができる。

〔0063〕これらの-Y-D構造のうち、5-ヒドロキシ-2-ノルボルニル基、8-ヒドロキシ-3-トリシクロデカニル基、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル基、5-シアノ-2-ノルボルニル基、8-シアノ-3-トリシクロデカニル基、3-シアノ-1-アダマンチル基、5-〔2-ヒドロキシ-2, 2-ジ(トリフルオロメチル)エチル〕-2-ノルボルニル基、8-〔2-ヒドロキシ-2, 2-ジ(トリフルオロメチル)エチル〕-3-トリシクロデカニル基等が好ましい。

【0064】さらに、繰返し単位(3)以外の他の繰返し単位を与える重合性不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸ノルボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸テトラシクロデカニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-アダマンチルメチル等の有橋型炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-メチルプロピル、(メタ)アクリル酸1-メチルプロピル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸シクロプロピル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の有橋型炭化水素骨格をもたない(メタ)アクリル酸エステル類；

【0065】 $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリル酸n-プロピル、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリル酸n-ブチル等の $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリル酸エステル類；(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；N-(メタ)アクリロイルモルホリン、N-ビニル- $\epsilon$ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸(無水物)類等の単官能性単量体や、

【0066】1, 2-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート等の有橋型炭化水素骨格を有する多官能性単量体；

【0067】メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 8-オクタジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ

(メタ)アクリレート、1, 3-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート等の有橋型炭化水素骨格をもたない多官能性単量体等の多官能性単量体を挙げることができる。本発明において、他の繰返し単位は、単独でまたは2種以上が存在することができる。

【0068】樹脂(A)において、繰返し単位(1-1)と繰返し単位(1-2)との合計含有率は、全繰返し単位に対して、通常、10~80モル%、好ましくは20~70モル%、さらに好ましくは20~60モル%であり、繰返し単位(2-1)、繰返し単位(2-2)および繰返し単位(2-3)の合計含有率は、通常、20~80モル%、好ましくは20~60モル%、さらに好ましくは30~60モル%であり、他の繰返し単位の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。また、樹脂(A)における繰返し単位(1-1)の含有率は、50モル%以下、好ましくは30モル%以下であることが望ましい。

【0069】この場合、繰返し単位(1-1)と繰返し単位(1-2)との合計含有率が10モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方80モル%を超えると、レジストとしての現像性や基板への密着性が低下する傾向がある。また、繰返し単位(2-1)~(2-3)の合計含有率が20モル%未満では、レジストとしての現像性や基板への密着性が低下する傾向があり、一方80モル%を超えると、組成物の溶剤への溶解性が低下する傾向がある。また、繰返し単位(1-1)の含有率が50モル%を超えると、レジストとしての現像性や基板への密着性が低下する傾向がある。

【0070】樹脂(A1)において、繰返し単位(1-1)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、10~80モル%、好ましくは20~70モル%、さらに好ましくは20~60モル%であり、繰返し単位(2-1)、繰返し単位(2-2)および繰返し単位(2-3)の合計含有率は、通常、20~80モル%、好ましくは20~60モル%、さらに好ましくは30~60モル%であり、他の繰返し単位の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。

【0071】この場合、繰返し単位(1-1)の含有率が10モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方80モル%を超えると、レジストとしての現像性や基板への密着性が低下する傾向がある。また、繰返し単位(2-1)~(2-3)の合計含有率が20モル%未満では、レジストとしての現像性や基板への密着性が低下する傾向があり、一方80モル%を超えると、組成物の溶剤への溶解性が低下する傾向がある。

【0072】樹脂(A2)において、繰返し単位(1-2)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、10~80モル%、好ましくは20~70モル%、さらに好ましくは20~60モル%であり、繰返し単位(2-1)、繰返し単位(2-2)および繰返し単位(2-3)の合計含有率は、通常、20~80モル%、好ましくは20~60モル%、さらに好ましくは30~60モル%であり、他の繰返し単位の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。

【0073】この場合、繰返し単位(1-2)の含有率が10モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方80モル%を超えると、レジストとしての現像性や基板への密着性が低下する傾向がある。また、繰返し単位(2-1)~(2-3)の合計含有率が20モル%未満では、レジストとしての現像性や基板への密着性が低下する傾向があり、一方80モル%を超えると、組成物の溶剤への溶解性が低下する傾向がある。

【0074】また、樹脂(A1)と樹脂(A2)との混合物における繰返し単位(1-1)の含有率は、両樹脂の全繰返し単位に対して、50モル%以下であることが好ましい。この場合、繰返し単位(1-1)の含有率が50モル%を超えると、レジストとしての現像性や基板への密着性が低下するおそれがある。

【0075】樹脂(A)、樹脂(A1)および樹脂(A2)は、例えば、その各繰返し単位に対応する重合性不飽和単体を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。前記重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブromid、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘプタノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、前記重合における反応温度は、通常、40~120℃、好ましくは50~90℃であり、反応時間は、通常、1~48時間、好ましくは1~24時間である。

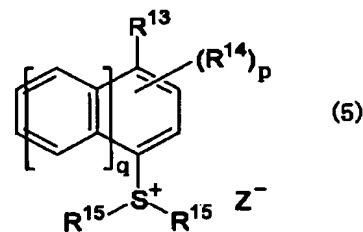
【0076】樹脂(A)、樹脂(A1)および樹脂(A2)のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、1,000~100,000、好ましくは1,000~50,000、さらに好ましくは2,000~50,000である。この場合、樹脂(A)のMwが1,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方100,000を超えると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。また、樹脂(A)、樹脂(A1)および樹脂(A2)のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)は、通常、1~5、好ましくは1~3である。なお、樹脂(A)、樹脂(A1)および樹脂(A2)は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、レジストとしたときの感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができる。樹脂(A)の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。

#### 【0077】(B)成分

本発明における(B)成分は、露光により酸を発生する感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(B)」という。)からなる。酸発生剤(B)は、露光により発生した酸の作用によって、樹脂(A)中に存在する酸解離性を解離させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。本発明における酸発生剤(B)としては、下記一般式(5)で表される化合物(以下、「酸発生剤(5)」という。)が好ましい。

【0078】

【化16】



【0079】〔一般式(5)において、R13は水素原子、水酸基、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示し、R14は水素原子または炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、pは0~3の整数であり、各R15は相互に独立に炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換されていてもよいフェニル基または置換基され

ていてもよいナフチル基を示すか、あるいは2つの $R^{15}$ が互いに結合して炭素数2~10の2価の基を形成しており、該2価の基は置換されていてもよく、 $q$ は0~2の整数であり、 $Z^-$ は $C$ 、 $F$ 、 $S$ 、 $SO_3^-$ の構造を有するアニオンを示し、 $a$ は1~10の整数である。]

【0080】一般式(5)において、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ および $R^{15}$ の炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、ネオペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 $n$ -ノニル基、 $n$ -デシル基等を挙げることができる。

【0081】また、 $R^{13}$ の炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $i$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 $t$ -ブトキシ基、 $n$ -ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、 $n$ -ヘキシルオキシ基、 $n$ -ヘプチルオキシ基、 $n$ -オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、 $n$ -ノニルオキシ基、 $n$ -デシルオキシ基等を挙げることができる。

【0082】また、 $R^{13}$ の炭素数2~11の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 $n$ -プロポキシカルボニル基、 $i$ -プロポキシカルボニル基、 $n$ -ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、 $t$ -ブトキシカルボニル基、 $n$ -ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、 $n$ -ヘキシルオキシカルボニル基、 $n$ -ヘプチルオキシカルボニル基、 $n$ -オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、 $n$ -ノニルオキシカルボニル基、 $n$ -デシルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0083】一般式(5)における $R^{13}$ としては、水素原子、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -ブトキシ基等が好ましい。一般式(5)において、 $R^{14}$ としては、水素原子、メチル基等が好ましい。また、 $p$ としては、0または1が好ましい。

【0084】一般式(5)において、 $R^{15}$ の置換されていてもよいフェニル基としては、例えば、フェニル基、 $o$ -トリル基、 $m$ -トリル基、 $p$ -トリル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、4-エチルフェニル基等のフェニル基または炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基で置換されたフェニル基；これらのフェニル基またはアルキル置換

フェニル基を、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等の1個以上あるいは1種以上で置換した基等を挙げることができる。

【0085】フェニル基およびアルキル置換フェニル基に対する置換基のうち、前記アルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $i$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 $t$ -ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシル基等を挙げることができる。また、前記アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基等の炭素数2~21の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。

【0086】また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 $n$ -プロポキシカルボニル基、 $i$ -プロポキシカルボニル基、 $n$ -ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、 $t$ -ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素数2~21の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。また、前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、 $n$ -プロポキシカルボニルオキシ基、 $i$ -プロポキシカルボニルオキシ基、 $n$ -ブトキシカルボニルオキシ基、 $t$ -ブトキシカルボニルオキシ基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素数2~21の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

【0087】また、 $R^{15}$ の置換されていてもよいナフチル基としては、例えば、1-ナフチル基、2-メチル-1-ナフチル基、3-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、5-メチル-1-ナフチル基、6-メチル-1-ナフチル基、7-メチル-1-ナフチル基、8-メチル-1-ナフチル基、2,3-ジメチル-1-ナフチル基、2,4-ジメチル-1-ナフチル基、2,5-ジメチル-1-ナフチル基、2,6-ジメチル-1-ナフチル基、2,7-ジメチル-1-ナフチル基、2,8-ジメチル-1-ナフチル基、3,4-ジメチル-1-ナフチル基、3,5-ジメチル-1-ナフチル基、3,6-ジメチル-1-ナフチル基、3,7-ジメチル-1-ナフチル基、3,8-ジメチル-1-ナフチル基、4,5-ジメチル-1-ナフチル基、5,8-ジメチル-1-ナフチル基、

チル基、4-エチル-1-ナフチル基2-ナフチル基、1-メチル-2-ナフチル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-2-ナフチル基等のナフチル基または炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基で置換されたナフチル基；これらのナフチル基またはアルキル置換ナフチル基を、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等の1個以上あるいは1種以上で置換した基等を挙げることができる。

【0088】ナフチル基およびアルキル置換ナフチル基に対する置換基であるアルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基およびアルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、前記フェニル基およびアルキル置換フェニル基について例示したそれぞれ対応する基を挙げることができる。また、2つのR<sup>15</sup>が互いに結合して形成した炭素数2~10の2価の基としては、式中の硫黄原子と共に5員または6員の環状構造、特に好ましくは5員の環状構造（即ち、テトラヒドロチオフェン環構造）を形成する基が望ましい。また、前記2価の基に対する置換基としては、例えば、前記フェニル基およびアルキル置換フェニル基に対する置換基として例示したヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基と同様のものを挙げることができる。

【0089】一般式(5)におけるR<sup>15</sup>としては、メチル基、エチル基、フェニル基、2つのR<sup>15</sup>が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフェン環構造を形成する2価の基等が好ましい。

【0090】一般式(5)において、qとしては、0または1が好ましい。また、Z<sup>-</sup>のC<sub>1</sub>F<sub>2+1</sub>SO<sub>2</sub><sup>-</sup>中のC<sub>1</sub>F<sub>2+1</sub>-基は、炭素数aのパーフルオロアルキル基であるが、該パーフルオロアルキル基は直鎖状もしくは分岐状であることができる。Z<sup>-</sup>におけるaとしては4または8が好ましい。

【0091】酸発生剤(5)の具体例としては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

【0092】4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルス

ルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジエチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジエチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジメチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジメチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

【0093】4-シアノ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジエチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジエチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジエチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジエチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

【0094】4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジエチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジエチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

【0095】1-(4-n-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシフェニル)テトラヒドロチ

10

20

30

40

50



オフェニウムノナフルオロ- $n$ -ブタンスルホネート、  
1-(4- $n$ -ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフ  
フェニウムバーフルオロ- $n$ -オクタンスルホネート、1-  
(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒド  
ロチオフフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-  
(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒド  
ロチオフフェニウムノナフルオロ- $n$ -ブタンスルホネ  
ート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テト  
ラヒドロチオフフェニウムバーフルオロ- $n$ -オクタンス  
ルホネート、1-(4-メトキシナフタレン-1-イ  
ル)テトラヒドロチオフフェニウムトリフルオロメタンス  
ルホネート、1-(4-メトキシナフタレン-1-イ  
ル)テトラヒドロチオフフェニウムノナフルオロ- $n$ -ブ  
タンスルホネート、1-(4-メトキシナフタレン-1  
-イル)テトラヒドロチオフフェニウムバーフルオロ- $n$ -  
オクタンスルホネート、

【0096】1-(4-エトキシナフタレン-1-イ  
ル)テトラヒドロチオフフェニウムトリフルオロメタンス  
ルホネート、1-(4-エトキシナフタレン-1-イ  
ル)テトラヒドロチオフフェニウムノナフルオロ- $n$ -ブ  
タンスルホネート、1-(4-エトキシナフタレン-1  
-イル)テトラヒドロチオフフェニウムバーフルオロ- $n$ -  
オクタンスルホネート、1-(4- $n$ -ブトキシナフ  
タレン-1-イル)テトラヒドロチオフフェニウムトリフ  
ルオロメタンスルホネート、1-(4- $n$ -ブトキシナ  
フタレン-1-イル)テトラヒドロチオフフェニウムノナ  
フルオロ- $n$ -ブタンスルホネート、1-(4- $n$ -ブ  
トキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフフェ  
ニウムバーフルオロ- $n$ -オクタンスルホネート、1-  
(4-メトキシメトキシナフタレン-1-イル)テトラ  
ヒドロチオフフェニウムトリフルオロメタンスルホネ  
ート、1-(4-メトキシメトキシナフタレン-1-イ  
ル)テトラヒドロチオフフェニウムノナフルオロ- $n$ -ブ  
タンスルホネート、1-(4-メトキシメトキシナフタ  
レン-1-イル)テトラヒドロチオフフェニウムバーフル  
オロ- $n$ -オクタンスルホネート、

【0097】1-(4-エトキシメトキシナフタレン-  
1-イル)テトラヒドロチオフフェニウムトリフルオロメ  
タンスルホネート、1-(4-エトキシメトキシナフタ  
レン-1-イル)テトラヒドロチオフフェニウムノナフル  
オロ- $n$ -ブタンスルホネート、1-(4-エトキシメ  
トキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフフェ  
ニウムバーフルオロ- $n$ -オクタンスルホネート、1-  
(4-(1-メトキシエトキシ)ナフタレン-1-イ  
ル)テトラヒドロチオフフェニウムトリフルオロメタンス  
ルホネート、1-[4-(1-メトキシエトキシ)ナフ  
タレン-1-イル]テトラヒドロチオフフェニウムノナフ  
ルオロ- $n$ -ブタンスルホネート、1-[4-(1-メ  
トキシエトキシ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロ  
チオフフェニウムバーフルオロ- $n$ -オクタンスルホネ  
ート、

10

20

30

40

50

ト、1-[4-(2-メトキシエトキシ)ナフタレン-  
1-イル]テトラヒドロチオフフェニウムトリフルオロメ  
タンスルホネート、1-[4-(2-メトキシエトキ  
シ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフフェニウ  
ムノナフルオロ- $n$ -ブタンスルホネート、1-[4-  
(2-メトキシエトキシ)ナフタレン-1-イル]テト  
ラヒドロチオフフェニウムバーフルオロ- $n$ -オクタンス  
ルホネート、

【0098】1-(4-メトキシカルボニルオキシナフ  
タレン-1-イル)テトラヒドロチオフフェニウムトリフ  
ルオロメタンスルホネート、1-(4-メトキシカルボ  
ニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフ  
フェニウムノナフルオロ- $n$ -ブタンスルホネート、1-  
(4-メトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イ  
ル)テトラヒドロチオフフェニウムバーフルオロ- $n$ -オ  
クタンスルホネート、1-(4-エトキシカルボニルオ  
キシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフフェニウ  
ムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-エトキ  
シカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒド  
ロチオフフェニウムノナフルオロ- $n$ -ブタンスルホネ  
ート、1-(4-エトキシカルボニルオキシナフタレン-  
1-イル)テトラヒドロチオフフェニウムバーフルオロ-  
 $n$ -オクタンスルホネート、1-(4- $n$ -プロポキシ  
カルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロ  
チオフフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-  
(4- $n$ -プロポキシカルボニルオキシナフタレン-1  
-イル)テトラヒドロチオフフェニウムノナフルオロ- $n$ -  
ブタンスルホネート、1-(4- $n$ -プロポキシカル  
ボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオ  
フェニウムバーフルオロ- $n$ -オクタンスルホネート、

【0099】1-(4- $i$ -プロポキシカルボニルオキ  
シナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフフェニウム  
トリフルオロメタンスルホネート、1-(4- $i$ -プロ  
ポキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラ  
ヒドロチオフフェニウムノナフルオロ- $n$ -ブタンスルホ  
ネート、1-(4- $i$ -プロポキシカルボニルオキシナ  
フタレン-1-イル)テトラヒドロチオフフェニウムバー  
フルオロ- $n$ -オクタンスルホネート、1-(4- $n$ -  
ブトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テト  
ラヒドロチオフフェニウムトリフルオロメタンスルホネ  
ート、1-(4- $n$ -ブトキシカルボニルオキシナフタレ  
ン-1-イル)テトラヒドロチオフフェニウムノナフルオ  
ロ- $n$ -ブタンスルホネート、1-(4- $n$ -ブトキシ  
カルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロ  
チオフフェニウムバーフルオロ- $n$ -オクタンスルホネ  
ート、1-(4- $t$ -ブトキシカルボニルオキシナフタレ  
ン-1-イル)テトラヒドロチオフフェニウムトリフルオ  
ロメタンスルホネート、1-(4- $t$ -ブトキシカルボ  
ニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフ  
フェニウムノナフルオロ- $n$ -ブタンスルホネート、1-

(4-*t*-ブトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、

【0100】1-(4-ベンジルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-ベンジルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(4-ベンジルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、

【0101】1-[4-(2-テトラヒドロフラニルオキシ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-[4-(2-テトラヒドロフラニルオキシ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-[4-(2-テトラヒドロフラニルオキシ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-[4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-[4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-[4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート等を挙げることができる。

【0102】これらの酸発生剤(5)のうち、特に、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフル

オロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート等が好ましい。

【0103】また、酸発生剤(5)以外の感放射線性酸発生剤(以下、「他の酸発生剤」という。)としては、例えば、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。これらの他の酸発生剤としては、例えば、下記のものを挙げることができる。

【0104】オニウム塩化合物：オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ビリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

【0105】ハロゲン含有化合物：ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。ハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニルビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、4-メトキシフェニルビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、1-ナフチルビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン等の(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン誘導体や、1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン等を挙げることができる。ジアゾケトン化合物：ジアゾケトン化合物としては、例えば、1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。ジアゾケトンの具体例としては、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェ

ニル)エタンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等を挙げることができる。

【0106】スルホン化合物:スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンや、これらの化合物の $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン化合物の具体例としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等を挙げることができる。

スルホン酸化合物:スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。スルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、パーフルオロ-n-オクタンスルホニルビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシンイミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシンイミドパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドパーフルオロ-n-オクタンスルホネート等を挙げることができる。

【0107】これらの他の酸発生剤のうち、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【0108】トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシ

イミド、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、パーフルオロ-n-オクタンスルホニルビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシンイミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシンイミドパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等が好ましい。

【0109】本発明において、酸発生剤(B)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明において、酸発生剤(B)の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂(A)100重量部あるいは樹脂(A1)と樹脂(A2)との混合物100重量部に対して、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部である。この場合、酸発生剤(B)の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方20重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

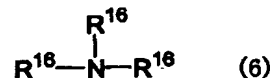
#### 【0110】添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、酸拡散制御剤、酸解離性基を有する脂環族添加剤、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を配合することができる。前記酸拡散制御剤は、露光により酸発生剤(B)から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分である。このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。前記酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式

(6)

【0111】

【化17】



〔一般式(6)において、各 $R^{16}$ は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。〕

【0112】で表される化合物(以下、「含窒素化合物(イ)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有す

る化合物（以下、「含窒素化合物（ロ）」という。）、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体（以下、これらをまとめて「含窒素化合物（ハ）」という。）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0113】含窒素化合物（イ）としては、例えば、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ（シクロ）アルキルアミン類；ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ノニルアミン、ジ-*n*-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ（シクロ）アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ（シクロ）アルキルアミン類；アニリン、*N*-メチルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

【0114】含窒素化合物（ロ）としては、例えば、エチレンジアミン、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、2-（3-アミノフェニル）-2-（4-アミノフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（3-ヒドロキシフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1,4-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼン、1,3-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼン、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、ビス（2-ジエチルアミノエチル）エーテル等を挙げることができる。含窒素化合物（ハ）としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、*N*-（2-ジメチルアミノエチル）アクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0115】前記アミド基含有化合物としては、例えば、*N*-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-オクチルアミン、*N*-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-ノニルアミン、*N*-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-デシルアミ

ン、*N*-*t*-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、*N*-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、*N*-*t*-ブトキシカルボニル-*N*-メチル-1-アダマンチルアミン、*N,N*-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、*N,N*-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-*N*-メチル-1-アダマンチルアミン、*N*-*t*-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、*N,N'*-ジ-*t*-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、*N,N,N',N'*-テトラ-*t*-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、*N,N'*-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1,7-ジアミノヘプタン、*N,N'*-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1,8-ジアミノオクタン、*N,N'*-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1,9-ジアミノノナン、*N,N'*-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1,10-ジアミノデカン、*N,N'*-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1,12-ジアミノドデカン、*N,N'*-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、*N*-*t*-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、*N*-*t*-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、*N*-*t*-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等の*N*-*t*-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、*N*-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0116】前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリ-*n*-ブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ビペリジン、3-ビペリジノ-1,2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1,4-ジメチルビペラジン、1,4-ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン等を挙げることができる。

【0117】これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物（イ）、アミド基含有化合物、含窒素複素環化合

物等が好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0118】また、前記酸解離性基を有する脂環族添加剤は、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す成分である。このような脂環族添加剤としては、例えば、1-アダマンタンカルボン酸 $\alpha$ -ブチル、1-アダマンタンカルボン酸 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル、1,3-アダマンタンジカルボン酸ジ $\alpha$ -ブチル、1-アダマンタン酢酸 $\alpha$ -ブチル、1-アダマンタン酢酸 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル、1,3-アダマンタンジ酢酸ジ $\alpha$ -ブチル等のアダマンタン誘導体類；デオキシコール酸 $\alpha$ -ブチル、デオキシコール酸 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3-オキシシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；リトコール酸 $\alpha$ -ブチル、リトコール酸 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-エトキシエチル、リトコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸3-オキシシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類等を挙げることができる。これらの脂環族添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0119】また、前記界面活性剤は、塗布性、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す成分である。このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン $n$ -オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン $n$ -ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341（信越化学工業（株）製）、ポリフローNo. 75、同No. 95（共栄社化学（株）製）、エフトップEF301、同EF303、同EF352（トーケムプロダクツ（株）製）、メガファックスF171、同F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430、同FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（旭硝子（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0120】また、前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤（B）に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもの

で、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。このような増感剤としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ビレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、前記以外の添加剤としては、後述するアルカリ可溶性樹脂、酸解離性の保護基を有する低分子のアルカリ可溶性制御剤、ハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

#### 【0121】組成物溶液の調製

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、5～50重量%、好ましくは10～25重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2  $\mu$ m程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $n$ -プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $i$ -プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $n$ -ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $i$ -ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $sec$ -ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $tert$ -ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 $n$ -プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸 $i$ -プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸 $n$ -ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 $i$ -ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 $sec$ -ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 $tert$ -ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、

【0122】 $n$ -プロピルアルコール、 $i$ -プロピルア

ルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸-*n*-プロピル、酢酸-*n*-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、*N*-メチルピロリドン、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-*n*-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カブロン酸、カブリン酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しょう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

【0123】これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、就中、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類、γ-ブチロラクトン等が好ましい。

#### 【0124】レジストパターン形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。前記化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤(B)から発生した酸の作用によって、樹脂(A)中の酸解離性基が解離してカルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジ

スト被膜を形成し、場合により予め加熱処理(以下、「PB」という。)を行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、使用される酸発生剤(B)の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等を適宜選定して使用されるが、KrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)あるいはF<sub>2</sub>エキシマレーザー(波長157nm)に代表される遠紫外線が好ましい。本発明においては、露光後に加熱処理(以下、「PEB」という。)を行うことが好ましい。このPEBにより、酸解離性基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30~200℃、好ましくは50~170℃である。本発明における樹脂(A)、および樹脂(A1)と樹脂(A2)との混合物は、PEBの温度が比較的低い場合でも酸解離性基の解離反応が容易に進行する特性を有するものであり、その意味で、このような樹脂を用いることにより、工業的に有利にレジストパターンを形成することができる。

【0125】本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等に開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。次いで、露光されたレジスト被膜をアルカリ現像液を用いて現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。前記アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

【0126】また、前記アルカリ性水溶液には、例えば有機溶媒を添加することもできる。前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル*i*-ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2,6-ジメチルシ

10

20

30

40

50

クロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、前記アルカリ性水溶液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

#### 【0127】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

Mw：東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

放射線透過率：組成物溶液を石英ガラス上にスピンコートにより塗布し、90℃に保持したホットプレート上で60秒間PBを行って形成した膜厚0.34μmのレジスト被膜について、波長193nmにおける吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

【0128】感度：基板として、表面に膜厚820ÅのARC25（ブルワー・サイエンス（Brewer Science）社製）膜を形成したシリコンウエハー（ARC25）を用い、各組成物溶液を、基板上にスピンコートにより塗布し、ホットプレート上にて、表2に示す条件でPBを行って形成した膜厚0.34μmのレジスト被膜に、（株）ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置（レンズ開口数0.55、露光波長193nm）により、マスクパターンを介して露光した。その後、表2に示す条件でPEBを行ったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃で60秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅0.16μmのライン

・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

解像度：最適露光量で解像される最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。

【0129】ドライエッチング耐性：組成物溶液をシリコンウエハー上にスピンコートにより塗布し、乾燥して形成した膜厚0.5μmのレジスト被膜に対して、PMT社製ドライエッチング装置（Pinnacle8000）を用い、エッチングガスをCF<sub>4</sub>とし、ガス流量75sccm、圧力2.5mTorr、出力2,500Wの条件でドライエッチングを行って、エッチング速度を測定し、クレゾールノボラック樹脂からなる被膜のエッチング速度に対する相対値により、相対エッチング速度を評価した。エッチング速度が小さいほど、ドライエッチング耐性に優れることを意味する。

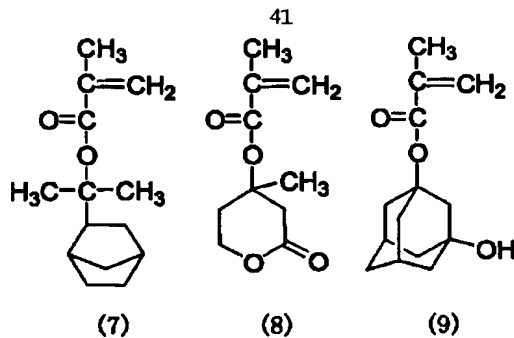
パターン形状：線幅0.16μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）の方形断面の下辺寸法Lbと上辺寸法Laとを走査型電子顕微鏡により測定し、 $0.85 \leq La/Lb \leq 1$ を満足し、かつパターン形状が裾を引いていない場合を、パターン形状が“良好”とした。

#### 【0130】合成例1

下記式（7）で表される化合物（以下、「メタクリル酸エステル（7）」という。）51.02g（50モル%）、下記式（8）で表される化合物（以下、「メタクリル酸エステル（8）」という。）27.29g（30モル%）、下記式（9）で表される化合物（以下、「メタクリル酸エステル（9）」という。）21.69g（20モル%）およびアゾビスイソ吉草酸メチル4.22gを2-ブタノン100gに溶解した単量体溶液を準備した。別に、容量1,000ミリリットルの三口フラスコに2-ブタノン200ミリリットルを入れて、30分間窒素バージを行ったのち、攪拌しながら80℃に保持し、前記単量体溶液を滴下漏斗から3時間かけて滴下し、さらに3時間加熱して重合した。重合終了後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却し、メタノール2,000g中へ投入して、析出した白色粉末をろ別した。その後、白色粉末をメタノール400gと混合する洗浄操作を2回行って、ろ別したのち、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末の樹脂69g（収率69重量%）を得た。この樹脂はMwが9,200であり、メタクリル酸エステル（7）、メタクリル酸エステル（8）およびメタクリル酸エステル（9）に由来する各繰り返し単位の含有率が50.2/29.2/20.6（モル%）の共重合体であった。この樹脂を樹脂（A-1）とする。

#### 【0131】

#### 【化18】

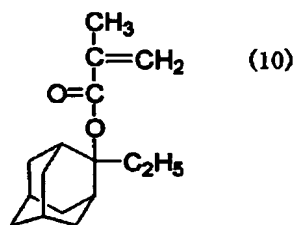


## 【0132】合成例2

下記式(10)で表される化合物(以下、「メタクリル酸エステル(10)」という。)53.78g(50モル%)、メタクリル酸エステル(8)25.75g(30モル%)、メタクリル酸エステル(9)20.47g(20モル%)およびアゾビスイソ吉草酸メチル3.99gを2-ブタノン100gに溶解した単量体溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂67g(収率67重量%)を得た。この樹脂はMwが9,700であり、メタクリル酸エステル(10)、メタクリル酸エステル(8)およびメタクリル酸エステル(9)に由来する各繰返し単位の含有率が48.4/30.2/21.4(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-2)とする。

## 【0133】

## 【化19】



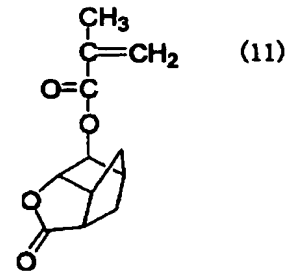
## 【0134】合成例3

メタクリル酸エステル(7)50.19g(50モル%)、メタクリル酸エステル(8)18.00g(20モル%)、メタクリル酸エステル(9)21.34g(20モル%)、下記式(11)で表される化合物(以下、「メタクリル酸エステル(11)」という。)10.09g(10モル%)およびアゾビスイソ吉草酸メチル4.18gを2-ブタノン100gに溶解した単量体溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂72g(収率72重量%)を得た。この樹脂はMwが9,400であり、メタクリル酸エステル(7)、メタクリル酸エステル(8)、メタクリル酸エステル(9)およびメタクリル酸エステル(11)に由来する各繰返し単位の含有率が49.4/20.6/20.2/9.8(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-3)とする。

## 【0135】

42

## 【化20】



## 【0136】合成例4

メタクリル酸エステル(7)29.90g(30モル%)、メタクリル酸エステル(8)26.65g(30モル%)、メタクリル酸エステル(9)21.18g(20モル%)、メタクリル酸エステル(10)22.26g(20モル%)およびアゾビスイソ吉草酸メチル4.13gを2-ブタノン100gに溶解した単量体溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂67g(収率67重量%)を得た。この樹脂はMwが8,900であり、メタクリル酸エステル(7)、メタクリル酸エステル(8)、メタクリル酸エステル(9)およびメタクリル酸エステル(10)に由来する各繰返し単位の含有率が31.2/30.1/19.8/18.9(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-4)とする。

## 【0137】合成例5

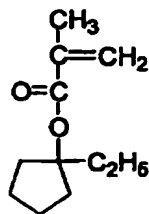
下記式(12)で表されるメタクリル酸エステル(以下、「メタクリル酸エステル(12)」という。)35.59g(40モル%)、下記式(13)で表されるメタクリル酸エステル(以下、「メタクリル酸エステル(13)」という。)15.55g(15モル%)、メタクリル酸エステル(11)48.86g(45モル%)およびアゾビスイソ酪酸メチル6.75gを2-ブタノン100gに溶解した単量体溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂76g(収率76重量%)を得た。この樹脂はMwが7,300であり、メタクリル酸エステル(12)、メタクリル酸エステル(13)およびメタクリル酸エステル(11)に由来する各繰返し単位の含有率が37.5/14.8/47.7(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-5)とする。

## 【0138】

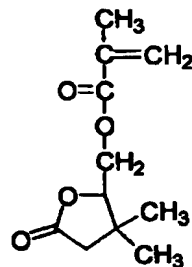
## 【化21】



43



(12)



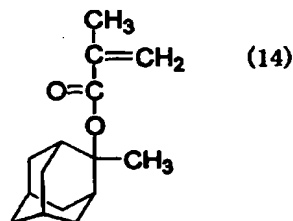
(13)

## 【0139】合成例6

下記式(14)で表されるメタクリル酸エステル(以下、「メタクリル酸エステル(14)」という。)37.73g(35モル%)、メタクリル酸エステル(12)11.61g(15モル%)、メタクリル酸エステル(13)9.76g(10モル%)、メタクリル酸エステル(11)40.90g(40モル%)およびアゾビスイソ酪酸メチル5.29gを2-ブタノン100gに溶解した単量体溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂73g(収率73重量%)を得た。この樹脂はMwが7,800であり、メタクリル酸エステル(14)、メタクリル酸エステル(12)、メタクリル酸エステル(13)およびメタクリル酸エステル(11)に由来する各繰り返し単位の含有率が33.3/13.2/9.3/44.2(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-6)とする。

【0140】

【化22】



(14)

## 【0141】合成例7

メタクリル酸エステル(7)16.48g(15モル%)、メタクリル酸エステル(12)29.10g(35モル%)、メタクリル酸エステル(13)10.49g(10モル%)、メタクリル酸エステル(11)43.93g(40モル%)およびアゾビスイソ酪酸メチル5.69gを2-ブタノン100gに溶解した単量体溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂69g(収率69重量%)を得た。この樹脂はMwが7,500であり、メタクリル酸エステル(7)、メタクリル酸エステル(12)、メタクリル酸エステル(13)およびメタクリル酸エステル(11)に由来する各繰り返し単位の含有率が13.8/33.7/8.7/43.8(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-7)とする。

50

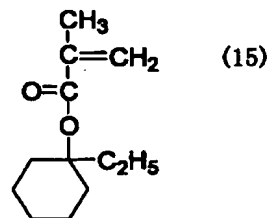
44

## 【0142】合成例8

メタクリル酸エステル(7)40.73g(40モル%)、下記式(15)で表されるメタクリル酸エステル(以下、「メタクリル酸エステル(15)」という。)13.47g(15モル%)、メタクリル酸エステル(11)45.80g(45モル%)およびアゾビスイソ酪酸メチル5.27gを2-ブタノン100gに溶解した単量体溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂77g(収率77重量%)を得た。この樹脂はMwが8,100であり、メタクリル酸エステル(7)、メタクリル酸エステル(15)およびメタクリル酸エステル(11)に由来する各繰り返し単位の含有率が37.5/14.1/48.4(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-8)とする。

【0143】

【化23】



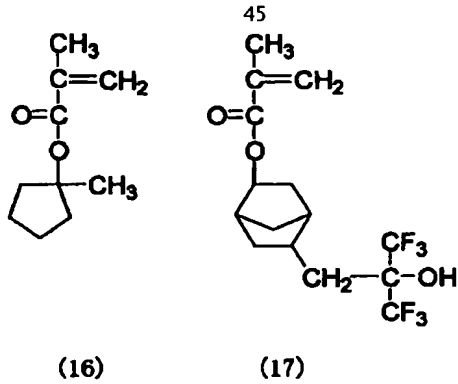
(15)

## 【0144】合成例9

メタクリル酸エステル(14)34.31g(35モル%)、下記式(16)で表されるメタクリル酸エステル(以下、「メタクリル酸エステル(16)」という。)10.55g(15モル%)、下記式(17)で表されるメタクリル酸エステル(以下、「メタクリル酸エステル(17)」という。)22.61g(15モル%)、メタクリル酸エステル(11)32.54g(35モル%)およびアゾビスイソ酪酸メチル4.81gを2-ブタノン100gに溶解した単量体溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂86g(収率86重量%)を得た。この樹脂はMwが12,700であり、メタクリル酸エステル(14)、メタクリル酸エステル(16)、メタクリル酸エステル(17)およびメタクリル酸エステル(11)に由来する各繰り返し単位の含有率が32.9/13.8/12.4/40.9(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-9)とする。

【0145】

【化24】



## 【0146】合成例10

メタクリル酸エステル(7) 14.26g (15モル%)、メタクリル酸エステル(15) 29.36g (35モル%)、メタクリル酸エステル(17) 23.11g (15モル%)、メタクリル酸エステル(11) 33.27g (35モル%) およびアゾビスイソ酪酸メチル 4.92g を2-ブタノン100g に溶解した単量体溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂72g (収率72重量%) を得た。この樹脂はMwが13,100であり、メタクリル酸エステル(7)、メタクリル酸エステル(15)、メタクリル酸エステル(17) およびメタクリル酸エステル(11) に由来する各繰り返し単位の含有率が14.3/32.9/12.8/40.0 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-10)とする。

## 【0147】

【実施例】実施例1～11および比較例1

46

表1に示す成分からなる各組成物溶液について、各種評価を行った。評価結果を表3に示す。表1における樹脂(A-1)～(A-10)以外の成分は以下のとおりである。

他の重合体

a-1: メタクリル酸t-ブチル/メタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体(共重合モル比=40/40/20、Mw=20,000)

酸発生剤(B)

B-1: 1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)

10 テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタン  
スルホネート

B-2: 1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタン  
スルホネート

B-3: トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタン  
スルホネート

酸拡散制御剤

C-1: 2-フェニルベンズイミダゾール

20 C-2: N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベン  
ズイミダゾール

溶剤

D-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ  
ート

D-2: 2-ヘプタノン

D-3: シクロヘキサノン

【0148】

【表1】

表 1

	樹脂 (部)	酸発生剤 (B) (部)	酸拡散剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例 1	A-1 (100)	B-1 (5)	C-1 (0.60)	D-1 (600)
実施例 2	A-1 (60) A-2 (40)	B-1 (5)	C-1 (0.60)	D-2 (600)
実施例 3	A-1 (60) A-2 (40)	B-2 (5)	C-1 (0.25)	D-2 (600)
実施例 4	A-3 (100)	B-1 (5)	C-1 (0.60)	D-2 (450) D-3 (200)
実施例 5	A-4 (100)	B-1 (5)	C-1 (0.60)	D-1 (600)
実施例 6	A-5 (100)	B-1 (5)	C-1 (0.60)	D-1 (420) D-3 (180)
実施例 7	A-6 (100)	B-1 (5)	C-1 (0.60)	D-1 (420) D-3 (180)
実施例 8	A-7 (100)	B-1 (5)	C-1 (0.25)	D-1 (420) D-3 (180)
実施例 9	A-8 (100)	B-1 (5)	C-1 (0.60)	D-1 (420) D-3 (180)
実施例 10	A-9 (100)	B-1 (5)	C-1 (1.10)	D-1 (420) D-3 (180)
実施例 11	A-10 (100)	B-1 (5)	C-1 (1.10)	D-1 (420) D-3 (180)
比較例 1	a-1 (100)	B-3 (3)	C-2 (0.90)	D-2 (600)

【0149】

\* \* 【表 2】

表 2

	レジスト被膜 の膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	基板の種類	P B		PEB	
			温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (秒)	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (秒)
実施例 1	0.34	ARC25	120	90	90	90
実施例 2	0.34	ARC25	120	90	110	90
実施例 3	0.34	ARC25	120	90	110	90
実施例 4	0.34	ARC25	120	90	90	90
実施例 5	0.34	ARC25	120	90	110	90
実施例 6	0.34	ARC25	110	90	110	90
実施例 7	0.34	ARC25	110	90	120	90
実施例 8	0.34	ARC25	110	90	90	90
実施例 9	0.34	ARC25	110	90	105	90
実施例 10	0.34	ARC25	120	90	130	90
実施例 11	0.34	ARC25	110	90	105	90
比較例 1	0.34	ARC25	130	90	130	90

【0150】

【表 3】



表 3

	放射線透過率 (193nm, %)	感 度 (J/m <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	ドライエッチング 耐性	パターン形状
実施例1	68	216	0.13	0.8	良好
実施例2	71	213	0.13	0.7	良好
実施例3	73	227	0.13	0.7	良好
実施例4	67	203	0.13	0.8	良好
実施例5	70	215	0.13	0.7	良好
実施例6	71	210	0.13	0.7	良好
実施例7	72	219	0.13	0.8	良好
実施例8	70	225	0.13	0.7	良好
実施例9	70	206	0.13	0.7	良好
実施例10	73	185	0.13	0.7	良好
実施例11	74	174	0.13	0.7	良好
比較例1	67	192	0.16	1.0	良好

【0151】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、活性光線、例えばKrFエキシマレーザー（波長248nm）あるいはArFエキシマレーザー（波長193nm）に代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストとして、放射線に対する透明性が高く、特に解像度に\*

\*優れており、しかも感度、ドライエッチング耐性、パターン形状にも優れ、また基板に対する接着性およびパターンの裾形状も良好であり、今後ますます微細化が進行すると予想される集積回路素子の製造に極めて好適に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 山本 将史  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

(72)発明者 西村 功  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA09 AB16  
AC04 AC08 AD03 BE00 BE10  
BG00 CB14 CB41 FA17  
4J100 AL08P AL08Q AL08R BA03R  
BB18R BC03P BC08P BC08R  
BC09P BC09R BC53Q CA04  
CA05 CA06 FA02 JA37